⑲ 日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

◎ 公 開 特 許 公 報 (A) 平2-99579

⑩Int. Cl. * 臓別配号 庁内整理番号 ⑩公開 平成2年(1990)4月11日 C 09 K 3/10 D 7043-4H G 7043-4H C 7043-4H C 7602-4 J 7602-4 J F 16 J 15/14 C 7369-3 J 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全9頁)

◎発明の名称 水分にて硬化可能な一剤式シーリング材組成物

②特 顋 平1-202265

②出 願 平1(1989)8月3日

優先権主張 Ø1988年8月3日 Ø米国(US) Ø227,938

⑦出 顋 人 バスフ・コーボレイシ アメリカ合衆園ニユージヤージー州、クリフトン、ブロー

ョン ド・ストリート 1255

四代 理 人 弁理士 明石 昌毅

明如包

1. 発明の名称

水分にて硬化可能な一剤式シーリング材組成物 2. 特許請求の範囲

ここにRは1~6炭素原子の低級アルキルであり、

R^I は2価の炭化水素基、2価の炭化水素 エーテル基、2価の炭化水素アミノ基よりな る群より選択された2価の架構基であり、

 $A \text{ id} - S - D \text{ id} - N R^2 - (R^2 \text{ id} 水 衆 又 id 1 ~ 6 皮 衆 原 子 の ア ル キ ル) よ り な る 詳 よ り 選 択 き れ る$

の化学式を有するケイ素にて重合停止されたポリ ウレタン重合体と、

(b) 重量で100部の前記ポリウレタン賃合体当り0.2~1.0部のアミノシランであって、

*は1~3の整数であり、

R⁵ は 1 ~ 4 炭 紫 原 子 の ア ル キ ル 又 は 1 ~ 4 炭 紫 原 子 の ア ル コ キ シ ル で あ り 、

R ⁸ は水業又は- (C H₂)_y N H R ⁷ (R ⁷ は水業又は- (C H₂)_z N H₂ であり、y及びzは同一又は異る値であり、1~3の整数である

の構造を有するアミノシランと、

(c) 重型で 1 0 0 部の前記ポリウレタン 重合体 当り 0. 2~1. 0 部の硬化促進剤であって、

Bは直接結合又は一SO2ーであり、

 R^8 は 3 ~ 2 0 炭素原子のヒドロカルビル 茲であり、

 R^{8} は $-(R^{10}-NH) = -R^{10}-NH_{2}$ (m は $0 \sim 4$ の 整数) であり、

R 10 は 2 ~ 1 0 炭素原子の 2 価の ヒドロカルビル基、 6 ~ 1 0 炭素原子の 2 価のヒドロカルビル基、 3 ~ 1 0 炭素原子の 2 価のシクロヒドロカルビル基より選択される

の構造を有する硬化促進剤と、

を含む水分にて硬化可能な一剤式シーリング材組 成物。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、窒温に於て硬化可能な有機重合体シーリング材組成物に係り、更に詳細にはチタンエステル硬化促進剤を含有する窒温に於て硬化可能な一剤式の迅速硬化型有機重合体シーリング材組成物に係る。

従来の技術

シーリング材は未硬化状態に於ては注ぐことが

合体に加えて反応性を有する架橋剤及び熱又は大 気中の水分の存在下に於て架橋反応を促進する硬 化触媒を含有している。一刻式のシーリング材は それが通常の温度及び水分の条件下にて適用され ると、反応して頑丈で柔軟なエラストマシールを 形成する。

これに対し二剤式のシーリング材組成物は別々に包装され適用の直前又は適用時に混合されることにより反応して半ば剛固なシーリング材ビードを形成する二つの反応成分を含んでいる。

二剤式のシーリング材組成物に於ては、使用に 先立ってその成分を混合したり、シーリング材相で トドを形成するために二つの成分が同時にあり連邦 に当り二つの成分を計量することが必要用性は に当り二つの成分を計量する。とが必要用性は で、二剤式のシーリング材組成物の まれて劣る。かかる理由から、一剤式のから リング材が広く利用されている。多数のかる一 別式の水分にて硬化可能なシーリング材組成 知られている。一剤式のシーリング材組成 は適

かかるシーリング材はポリシロキサン蛋合体及びポリウレタン蛋合体又はポリアクリレート重合体の如き他の重合体をベースとする組成物を含んでいる。更に現在のシーリング材組成物には穏々の化学的メカニズムにて硬化する一削式の組成物及び二削式の組成物がある。一削式のシーリング材組成物は一般にエンドキャップされたベース質

宜に且容易に使用可能であるので、特に良好な保 管券命及び迅速な硬化速度を有する一剤式のシー リング材組成物に対する需要が増大している。水 分にて硬化可能なシーリング材の硬化速度を向上 させるべく、従来より種々の硬化触媒が一剤式の シーリング材組成物に添加されている。下記の米 閨特許にはポリウレタンをベースとし水分にて硬 化可能な一剂式のシーリング材組成物及び硬化触 雄が開示されており、特に米国待許第3,779, 794号には1、2、4-トリメチルピペラジン が記載されており、米国特許第3.979.34 4 号にはジプチルジアセテートスズが記載されて おり、米国特許第4、038、239号にはスズ、 鉛、水銀、又は鉄の如き第VII族の金属塩、有機ス ズ(IV)化合物及び有機鉛化合物、トリアルキ ルアミン、NIT扱されたピペラジン、N,N´ - 国換されたピペラジン、ピリジンの如き有機で ミンが記載されており、米国特許第4.469. 831号には脂肪族又は芳香族カルポキシル酸、

トルエンスルホン酸が記載されており、米国特許

特開平2-99579(3)

第4,707.515号には有機 酸及び 無機 酸、ナフテン酸スズ、オクタン酸スズ、ブチル酸スズ、ジブチルジオクタン酸スズ、ジブチルジラウリルスズ、ジブチルジアセテートスズ、ステアリン酸 鉄、オクタン酸鉛、有機アミンの如き有機酸の塩が記載されている。

発明の概要

本発明によれば、水分の存在下に於ける全温にて迅速な硬化速度を有するポリウレタンをベースとする一削式のシーリング材組成物は、ケイ素にて重合停止されたポリウレタン重合体と、重量で100部のポリウレタン整備剤と、重量で100部のチリウレタン重合体当り約0.2~1.0部のチタンエステル硬化促進剤とを含んでいる。

シランにてエンドキャップされたポリウレタン 重合体は

3の整数である

の構造を有している。

チタンエステル硬化促進剤は

の構造を有している。

またシーリング材組成物は顔料、チクソトロピー剤、充填材、酸性又は塩基性血合剤等の如く血合体シーリング材組成物の構成成分として一般に知られている他の成分を含んでいてよい。

これより本発明を更に一層詳細に説明する。

ここに R は 1 ~ 6 炭素原子の 低級 アルキルであり、 R 1 は 2 価の 炭化水素 基、 2 価の 炭化水素 基、 2 価の 炭化水素 アミノ 基より なる群より 選択された 2 価の 架構基であり、 基 A は - S - 及 び - N R 2 - (R 2 は水素 又は 1 ~ 6 炭素原子の アルキルである) より 選択される

なる構造を有している。

アミノシランは

ここに x は 1 ~ 3 の整数であり、 R ³ 及び R ⁴ は互いに同一又は異っていてよく、 1 ~ 4 炭素原子のアルキルより選択され、 基 R ⁵ は 1 ~ 4 炭素原子のアルキル又は 1 ~ 4 炭 紫原子のアルコキシルであり、 R ⁶ は 水 紫 は 一 (C H ₂) y N H R ⁷ であり、 R ⁷ は 水 素 又は 一 (C H ₂) z N H ₂ である。 y 及び z は 互いに同一又 は 異る 値であってよく、 1 ~

本発明のシーリング材組成物は、ペースとして 約10,000~30,000範囲の平均分子 重を有するシランにてエンドキャップされたポリ ウレタン単合体を含んでいる。かかるシランにて エンドキャップされたポリウレタン豊合体は、一 分子当り少くとも二つの自由ヒドロキシル基を有 するポリエーテルポリオールを1分子当り少くと も二つのイソシアネート反応法を有するイソシア ネート化合物と反応させることによる従来の賃合 法により形成される。ポリエーテルポリオール及 びイソシアネート化合物は約8:1~約12:1 の重量比にて反応される。出発額料としてのポリ エーテルポリオールは約1000~5000平 均分子量を有していることが好ましい。一つのか かる好ましい出発顔料はアメリカ合衆国ニューヨ ーク州、ニューヨーク、パーク・アヴェニュー2 70所在のUnios Carbide Corp. よりポリプロピ レングリコール2025として販売されているポ リプロピレングリコールである。

出発額料としてのイソシアネート化合物はかか

る用途に使用されることが当技術分野に於て知られている程々の材料より選定されてよいが、一つのかかる好ましい物質はトルエンジイソシアネートである。

シランにてエンドキャップされたポリウレタン 食合体は質量で100部のポリウレタン館合体当

の化学式を有する化合物より選択される。かかる 目的に適した物質は前述のUnion Carbide Corp. より販売されているA1110、A1120、A 1130の如きアミノシランである。

本明細書に於て、「アルキル」なる用語は一つの水素原子を除去することにより分枝を有し或いは有しないアルカンより誘導された炭化水素製留物質を意味する。また「アルコキシル」なる用語は観分子の裂りの部分に酸素エーテル結合を介して結合されたアルキル基を意味する。

本発明のシーリング材組成物は重量で100部のポリウレタン最合体当り約0.2~1.0部 (好ましくは約0.2~0.8部)の下記の構造 を有するチタン酸エステル硬化促進剤を含有している。 り 約 3 0 ~ 4 0 郎のカーボンブラックの如き顔料と混合される。 重量で 1 0 0 郎のポリウレタン重合体当り約 0 . 2 5 ~ 0 . 7 5 郎の少量のチクソトロピー剤がシーリング材組成物の流動性を調整するために添加されてよい。一つの典型的なチクソトロピー剤はアメリカ合衆国ニュージャージー州、ハイツタウン所在のNL Chemicals. inc.より販売されているThirseal 1085 である。

追加のアミノシラン架構剤が重点で100部のポリウレタン重合体当り約0.2~1.0部(好ましくは0.4~0.8部)の重にてシーリング材組成物に添加される。使用されるアミノシランは

ここに x は 1 ~ 3 の整数であり、 R ³ 及び R ⁴ は 互いに 同一又 は 異っていてよく、 1 ~ 4 炭素原子のアルキルより 選択される。 基 R ⁵ は 1 ~ 4 炭素原子のアルキル又は 1 ~ 4 炭

本明細智に於て、「2価のヒドロカルビル」なる用語は飽和又は未飽和の非環式炭化水業された安かなないは分枝を育しない炭化水素店の分枝を育する。また「2価のヒドロカルビル」なる用語はフェニル、アルキルフェニル、フェニルをのは、1又はそれ以上の炭素原子を除去する。更に「2価を食味する。更に「2価



特別平2~99579(5)

のシクロヒドロカルビル」 なる用語 はシクロヘキサン、アルキルシクロヘキサン 等の 炭 深環式 非芳香族 炭 化水 深より 二つの 水 栄原子を除去することにより誘導された 基を怠味する。

本発明のシーリング材組成物に使用されるに迎 したチタン酸エステルは米国特許第

制限するものではない。

90 1

米国特許郊 3 、 6 3 2 、 5 5 7 号に記載された 種類のシランにてエンドキャップされたポリウレ タン近合体が以下の如く形成された。 レンジアミノ) エチルアトチタン (IV)、2, 2-ピスー (2-プロペノールアトメチル) ブタ ノールアト、トリスー (3-アミノ) フェニルア トチタン (IV) がある。

以下の例は当録者が本発明を実施することを可能にするためのものである。 即ちこれらの例は本 発明を説明するためのものであり本発明の範囲を

A. Niax PPG 2025 ONE

2001.00g

68.80g

(Union Carbide Corp. 数の分子量2000のポリエーテルポリオール)

シランA1110

Hylene (登録筋漿) 204.00g

(E.I.duPont de Nemours & Co. 製の80:20グレードのトルエンジイソシアネート

水 酢 酸 0.55g

ジブチルジアセテートスズ 0.45g

B. 無水トルエン 110.00g

C. 紅水トルエン 81.00g

(Union Carbide Corp. 製の

(ァーアミノプロピル)トリ

メトキシシラン

D. 叙水トルエン 273.00g

特照平2-99579 (6)

例 2

描引プレード及び高速分散器を増えた混合級に 別1の場合と同様に形成された101ポンド(4 5.91kg)のポリウレタン重合体組成物が装入

次いで混合物は15分間冷却され、終圧条件下にて脱ガスされ、無水条件下にて包装された。この材料は加速された保管条件(130下(54.4℃)にて3日間)に於ては吸された結果良好な保管時の安定性を有することが認めめられた。この材料は無水条件下にて包装され、その特性が下記の如くは験され、チタンエステル硬化促進剤を含まない同様の材料と比較された。このは数の結果を下記の表1に示す。

例 3

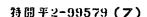
第二のバッチの迅速に硬化する一刻式のシーリング材組成物が例1及び2の一般的な方法及び下記の比率の下記の成分を使用して形成された。この例に於ては、例2に於て硬化促進剤として使用された2、2ービス(2ープロペナルアトメチル)・ブタナルアト、トリス・(2ーエチレンジアミノ)

された。次いでその混合物に無水条件にて9ポン ド (4.09kg) の緑水メタノールが添加され、 得られた混合物が約5~10分間撹拌された。次 いでこの混合物に対し0. 5ポンド (O. 23kg) のシランA1120 (Union Carbide Corp. 刻)、 O. 7ポンド (O. 32kg) のThixseai 1084 (NL Checicals, Inc. 数)、O. 6ポンド(O. 2 7 kg)の DBTDA 酸化防止剤 (American Cyanapi de Co.製)、0. 5ポンド (0. 23kg) の2. 2-ピス(2-プロペナルアトメチル)プタナル アト、トリス (3-アミノ) -フェニルアトチタ ン (IV) (Kenrich Petrocheoicals, Inc.製 し 1CA 97) 、 O . 1 1 ポンド (O . O 5 kg) のジブ チルジアセテートスズが添加された。次いで得ら れた混合物が20分間無水条件下にて撹拌された。 水分含有益がO.O5vt%未満になるよう予め吃 婚された40ポンド(18、18kg)のカーポン ブラックが添加され、得られた混合物が140~ 150年 (60~65.5℃) に加熱され、1時 間撹拌された。

- エチルアトチタン (IV) (Kenrich Petroche gicals, Inc.製 LICA 44) が使用された。

シランにてエンドキャップされた

ポリウレタンをベースとする頂合体組成物ポリプロピレングリコール 2025808.8gアセト酸0.2gトルエンジイソシアネート84.1gシラン A111028.8gジブチルジアセテートスズ0.2gトルエン80.0g



一削式シーリング制組成物

 シランにてエンドキャップされた
 658.48

 ポリウレタン相成物 (上記)

 酸化防止剤 AO 2246
 4.5g

 Thixseal 1085 (チクソトロピー剤)
 3.2g

 ジブチルジアセテートスズ
 0.8g

 カーボンブラック
 264.6g

 シラン A1110
 3.9g

 チタン酸エステル促進剤
 2.9g

(Kenrich Petrochenicals.

inc. SE LICA 44)

メタノール 61.9g

この材料は無水条件下にて包装され、その特性 が以下の如くは殴された。その結果を下記の設 2 に示す。

例 4

例1及び2の一般的なプロセスと同一のプロセスを使用して重合体シーリング材組成物が形成された。この場合例2に於て使用された2、2-ビ

アミノベンゼン)スルファンアトー〇、ピスー(ドデシルベンゼン)スルファンアトー〇、2ープロパノールアトチタン(IV)(Kenrich Petrochesicals・inc. 製 KB26S)が使用された。 得られた材料は後に説明する強装された試験板及びセラミックのう上露が塗られた試験に放び、この例とにて試験された。これらの試験に於て、この例のシーリング材組成物は迅速に設けて、50%の相対湿度に於て3時間後に金属一金属試験板上に於けるラップ判断強さはそれぞれ68 psi(4.78kg/d)、65 psi(4.57kg/d)であった。

战败方法

例2のシーリング材のラップ剪断強さがは験され、チタン取エステル硬化 Da 数を含有しない同様の材料と比較された。各場合に於て、二つの予めプライマー塗りされ塗装された1インチ×0.3 2インチ(2.54 cm×0.81 cm)の刻板を長さ1インチ(2.54 cm)、個0.25インチ ス(2-プロペノールアトメチル)-プタナルアト、トリス(3-アミノ)-フェニルアトチタン(1V)の代りに、チタンエステル硬化促進剤化合物として2、2-ピス-(2-プロペノールアトメチル)プタノールアト,トリス-(2-エチレンジアミノ)エチルアトチタン(1V)(.Kenrich Petrocheoicals、loc.製 KR 44)が使用された。

この材料は迅速な硬化速度を有し、窒温及び50%の相対程度の条件下にて3時間硬化した後に85 psi(5.98㎏/cd)のラップ剪断強さを有していることが認められた。

Ø8 5

例 1 及び 2 の一般的な方法を使用して水分にて 硬化可能な一削式のシーリング材組成物が形成された。 但しこの場合 2、 2 ーピス (2 ープロペノ ールアトメチル) ープタナルアト、トリス (3 ー アミノ) ーフェニルアトチタン (IV) の代りに、 チタン酸エステル硬化促進剤化合物として (4 ー

(0.64 cm)、厚さ5/16インチ(0.79 cm)のシーリング材ビードにて接合することにより数対の剪断強さ試験板が形成された。シーリング材ビードはシーリング材チューブにより試験板の1インチ(2.54 cm)のエッジの一方に沿って適用された。次いで試験板はシーリング材ビードの厚さが約0.25インチ(0.64 cm)になるよう互いに押付けられた。

互いに接合される試験板に適用されたシーリング材ピードは窒温及び50%の相対湿度の条件下にて3~72時間の時間に亘り硬化された。各場合に於て超当な硬化時間が経過した後、各シーリング材ピードの剪断強さが接合された試験板の面に平行な方向に試験板を引張ることによりInstron 試験風上にて試験された。これらの試験の結果を下記の表1に示す。

表 1 例2のシーリング材組成物の剪斯強さ及び特性

符 性	チタンを含有する シーリング材組成物(本発明)	チタンを含有しない シーリング材組成物
3時間後のラップ剪断強さ	61 psi (4. 29kg/cd)	11 psi (0.77kg/cd)
24時間後のラップ剪断強さ	530 psi (37. 3kg/cd)	350 psi (24. 6kg/cd)
4 8時間後のラップ剪断強さ	681 psi (47. 9kg/cd)	595 psi (37. 4kg/cd)
7 2時間後のラップ剪断強さ	975 psi (68. 6kg/cd)	955 psi (67. 1kg/cd)
粘性	37 sec.	4 2 sec.
引張り強さ	1100 psi (77. 3kg/cii)	1100 psi (77. 3kg/cd)
伸び	250%	250%
硬さ(ショアA)	60	60
くずれ	なし	なし

表 2 例3のシーリング材組成物の剪断強さ及び特性

	チタンを含有する	チタンを含有しない
特性	シーリング材組成物 (本発明)	シーリング材組成物
3時間後のラップ剪断強さ	97 psi (6.82kg/cd)	10 ps! (0. 703kg/cd)
24時間後のラップ剪断強さ	580 psi (40. 8kg/cd)	400 psi (28. 1kg/cd)
48時間後のラップ剪断強さ	610 psi (42. 9kg/cd)	630 psi (44. 3kg/cd)
7日後のラップ剪断強さ	1010 psi (71. Okg/cd)	992 psi (69. 7kg/cd/)
粘性	4 3 sec.	4 1 sec.
引張り強さ	999 psi (70. 2kg/cd)	1030 psi (72. 4kg/cd)
伸び	270%	241%
硬さ(ショアA)	60	60
くずれ	なし	なし

特閒平2-99579 (9)

(自 発)

手統補正哲

平成元年9月7日適

特許庁長官 🏻 🛱

- 1. 事件の表示 平成1年特許願第202265号
- 2. 発明の名称

水分にて硬化可能な一樹式シーリング材粗成物

3. 植正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国ニュージャージー州、クリフトン、 ブロード・ストリート 1255

名 称 パスフ・コーポレイション

4. 代 理 人

広 所 〒104 東京都中央区新川1丁目5番19号 茅場町長岡ビル3階 電話551-4171

氏名 (7121) 弁理士 明 石 昌 穀間



- 5. 補正の対象 明細書
- 6. 補正の内容 別紙の通り

京式 蓝湖市

(1) 明細審第10頁第12行、同第15行及び 同第20行の「顔料」をそれぞれ「原料」と輸正する。(3箇所)

以上に於ては本免明を幾つかの例について詳細に説明したが、本発明はこれらの例に限定される

ものではなく、本発明の範囲内にて他の稲々の実 施例が可能であることは当菜者にとって明らかで

理 士

バスフ・コーポレイション

明 石 昌

あろう。

代 理 人